



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03074377 A**(43) Date of publication of application: **28.03.91**

(51) Int. Cl.

C07D307/33
// C07B 61/00
(21) Application number: **01206719**(22) Date of filing: **11.08.89**(71) Applicant: **MITSUBISHI KASEI CORP**
(72) Inventor:
MIYAZAWA CHIHIRO
TAKAHASHI KAZUNARI
KAMEO HIROSHI
ISOTANI SHINJI
(54) **PREPARATION OF LACTONES**

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare the subject substance having good catalytic activity in a high yield by maintaining the concentration of a dicarboxylic anhydride below a specific value when a dicarboxylic acid, a dicarboxylic anhydride and/or a dicarboxylic acid ester with a ruthenium catalyst.

CONSTITUTION: When a dicarboxylic acid, a dicarboxylic anhydride and/or a dicarboxylic acid ester as raw materials are hydrogenated in the presence of a ruthenium catalyst in a liquid phase to provide the

objective compound, the concentration of the dicarboxylic acid in the hydrogenation region is maintained at $\leq 3\text{wt.}\%$, preferably $\leq 2\text{wt.}\%$. The maintenance of the concentration at $\leq 3\text{wt.}\%$ is achieved by a method such as the dilution of the raw material with a solvent or the enhancement of the concentration of the catalyst. The catalyst is preferably a ruthenium catalyst containing ruthenium, an organic phosphine and the conjugated base of an acid having a pK_a smaller than 2 or the ruthenium catalyst further containing a neutral ligand.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平3-74377

⑤ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 平成3年(1991)3月28日
 C 07 D 307/32
 // C 07 B 61/00 3 0 0 7822-4C C 07 D 307/32 D
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ラクトン類の製造法

⑯ 特 願 平1-206719

⑰ 出 願 平1(1989)8月11日

⑱ 発 明 者 宮 沢 千 尋 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内
 ⑱ 発 明 者 高 橋 和 成 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内
 ⑱ 発 明 者 亀 尾 広 志 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内
 ⑱ 発 明 者 磯 谷 真 治 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内
 ⑲ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 木 邑 林

明 細 書

1 発明の名称

ラクトン類の製造法

2 特許請求の範囲

(1) ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルをルテニウム触媒の存在下液相で水素化することによりラクトン類を製造する方法において、水素化反応帯域におけるジカルボン酸無水物の濃度を3重量%以下に保持することを特徴とするラクトン類の製造法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はラクトン類の製造法に関するものである。詳しくは、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを液相で水素化することによりラクトン類を製造する方法の改良に関するものである。

(従来技術)

ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを水素化してラクトン類を

製造する方法は古くから検討されており、これまでに多数の提案がなされている。例えば触媒として、ニッケル系触媒(特公昭43-6947号公報)、コバルト系触媒(特開昭51-95057号公報)、銅-クロム系触媒(特公昭38-20119号公報)、銅-亜鉛系触媒(特公昭42-14463号公報)等を使用して、固定床又は懸濁液相により水素化反応を行なう方法が知られている。

一方、均一系のルテニウム系触媒を使用して上記の水素化反応を行なう方法も知られ、例えば米国特許3957827号には、 $[RuXn(PR_1R_2R_3)_xLy]$ 型のルテニウム系触媒を使用し40~400 psiの加圧下で水素化してラクトン類を製造する方法が記載され、また米国特許4485246号には、同様の触媒による水素化反応を有機アミンの存在下で行なうことが記載されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記のニッケル系触媒、コバルト系触媒、銅-クロム系触媒、銅-亜鉛系触媒等の固体触媒を使用する従来の方法は、反応条件が

数十気圧以上の苛酷な条件の採用は避けられないという問題点があった。一方、上記均一系のルテニウム系触媒を使用する方法は、比較的温和な条件下で水素化反応が進行するという特徴がある反面、触媒活性がやや低水準であるうえ、触媒寿命が短かく、またハロゲンを使用しているため反応装置の腐蝕が生ずるという問題がある。

そこで本出願人は、先に触媒としてルテニウム、有機ホスフィン及び pKa 値が 2 より小さい酸の共役塩基を含有するルテニウム系触媒を使用し、液相で水素化する方法を提案した(特開平 1-25771 号公報)。この方法では、高活性なルテニウム触媒を使用するので、温和な条件下で良好に水素化反応を行うことができるが、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを原料として水素化反応を行なった場合、反応帯域で分解あるいは重縮合等による高沸点成分が生成し、ラクトン類の収率が低下する欠点があった。

本発明は、ルテニウム触媒を使用する方法の上述の問題点を解決し、ジカルボン酸、ジカルボン

酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルから、工業的有利にラクトン類を製造することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は上記の目的を達成するために検討の結果、ルテニウム触媒を使用してジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを液相で水素化することによりラクトン類を製造する場合に、水素化反応帯域におけるジカルボン酸無水物の濃度を特定割合以下に保持すると、ラクトン類の収率が向上するばかりでなく、触媒の水素化活性の向上にも効果があることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明の要旨は、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルをルテニウム触媒の存在下液相で水素化することによりラクトン類を製造する方法において、水素化反応帯域におけるジカルボン酸無水物の濃度を 3 重量% 以下に保持することの特徴とするラクトン類の製造法に存する。

本発明を詳細に説明するに、本発明における原

- 3 -

料物質としては、炭素数 3~7 の飽和又は不飽和のジカルボン酸、それ等の無水物、もしくはそれ等のジカルボン酸のエステルが挙げられ、エステルとしては低級アルキルエステルが好ましい。具体的には例えば、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジエチル、コハク酸-ジ-n-ブチル等が使用される。

本発明に使用されるルテニウム触媒としては特に限定されないが、例えば(イ)ルテニウム、(ロ)有機ホスフィン及び(ハ)pKa 値が 2 より小さい酸の共役塩基を含有するルテニウム系触媒、あるいはこのルテニウム系触媒に更に(ニ)中性配位子を含有させた触媒が好適に使用される。

本発明は、上述のジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを上記ルテニウム触媒の存在下に液相で水素化してラクトン類を製造する際に、水素化反応帯域におけるジカルボン酸無水物の濃度を 3 重量% 以下、好ましくは 2 重量% 以下に保持することを骨子とするも

- 4 -

のである。このためには、例えば溶媒を用いて希釈したり、あるいは触媒濃度を高くして、水素化反応帯域におけるジカルボン酸無水物の濃度が 3 重量% 以下になるようにする方法等が採られる。このような方法により、原料物質の分解あるいは重縮合に基づく高沸点物質の生成が抑制されて、ラクトン類の収率が向上するばかりでなく、触媒の水素化活性の向上が認められる。

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

本発明における前示(イ)ルテニウム、(ロ)有機ホスフィン及び(ハ)pKa 値が 2 より小さい酸の共役塩基を含有し、場合により中性配位子を含有していてもよいルテニウム触媒の詳細は次の通りである。

(イ)ルテニウム：

ルテニウムとしては、金属ルテニウム及びルテニウム化合物の何れも使用することができる。ルテニウム化合物としては、ルテニウムの酸化物、ハロゲン化物、水酸化物、無機酸塩、有機酸塩又は錯化合物が使用され、具体的には例えば、二酸

- 5 -

- 6 -

化ルテニウム、四酸化ルテニウム、二水酸化ルテニウム、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、トリス(アセチルアセトン)ルテニウム、ヘキサクロルルテニウム酸ナトリウム、テトラカルボニルルテニウム酸ジカリウム、ペンタカルボニルルテニウム、シクロペンタジエニルジカルボニルルテニウム、ジプロモトリカルボニルルテニウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ヒドリドルテニウム、ビス(トリ-n-ブチルホスフィン)トリカルボニルルテニウム、ドデカカルボニルトリルルテニウム、テトラヒドリドデカカルボニルテトラルルテニウム、オクタデカカルボニルヘキサルルテニウム酸ジセシウム、ウンデカカルボニルヒドリドトリルルテニウム酸テトラフェニルホスホニウム等が挙げられる。これ等の金属ルテニウム及びルテニウム化合物の使用量は、反応溶液1リットル中のルテニウムとして0.0001~100ミリモル、好ましくは0.001~10ミリモルである。

(ロ) 有機ホスフィン：

有機ホスフィン、主触媒である(イ)のルテニウムの電子状態を制御したり、ルテニウムの活性状態を安定化するのに寄与するものと考えられる。有機ホスフィンの具体例としては、トリ-n-オクチルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、ジメチル-n-オクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリシクロヘキシルホスフィンのようなトリシクロアルキルホスフィン類、トリフェニルホスフィンのようなトリアリールホスフィン類、ジメチルフェニルホスフィンのようなアルキルアリールホスフィン類、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンのような多官能性ホスフィン類が挙げられる。有機ホスフィンの使用量は通常、ルテニウム1モルに対して、0.1~1000モル程度、好ましくは1~100モルである。また、有機ホスフィンは、それ自体単独で、あるいはルテニウム触媒との複合体の形で、反応系に供給することができる。

(ハ) pKa値が2より小さい酸の共役塩基：

pKa値が2より小さい酸の共役塩基は、ルテニウ

- 7 -

ム触媒の付加的促進剤として作用し、触媒調製中又は反応系中において、pKa値が2より小さい酸の共役塩基を生成するものであればよく、その供給形態としては、pKa値が2より小さいブレンステッド酸又はその各種の塩等が用いられる。具体的には例えば、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、過塩素酸、磷酸、ホウフッ化水素酸、ヘキサフルオロ磷酸、タングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステン酸、シリコンタングステン酸、ポリケイ酸、フルオロスルホン酸等の無機酸類、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ラウリルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸、あるいはこれ等の酸のアンモニウム塩、ホスホニウム塩が挙げられる。また、これ等の酸の共役塩基が反応系で生成すると思われる酸誘導体、例えば酸ハロゲン化物、酸無水物、エステル、酸アミド等の形で添加しても同様の効果が得られる。これ等の酸又はその塩の使用量は、ルテニウム1モルに対して0.01~

- 8 -

1000モル、好ましくは0.1~100モル、更に好ましくは0.5~20モルの範囲である。

上記(イ)、(ロ)及び(ハ)の成分の外に、場合により含有することができる(ニ)中性配位子としては、水素、エチレン、プロピレン、ブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ブタジエン、シクロペンタジエン、シクロオクタジエン、ノルボナジエン等のオレフィン類、一酸化炭素、ジエチルエーテル、アニソール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、シクロヘキサノン、プロピオン酸、カプロン酸、酪酸、安息香酸、酢酸エチル、酢酸アリル、安息香酸ベンジル、ステアリン酸ベンジル等の含酸素化合物、酸化窒素、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、シクロヘキシルイソニトリル、ブチルアミン、アニリン、トリイジン、トリエチルアミン、ピロール、ピリジン、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、1,1,3,3-テトラメチル尿素、N-メチルピロリドン、カプロラクタム、ニトロメタン等の含窒素化合物、二硫

化炭素、*n*-ブチルメルカプタン、チオフェノール、ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィド、チオフェン、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等の含硫黄化合物、トリブチルホスフィンオキシド、エチルジフェニルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド、ジエチルフェニルホスフィネート、ジフェニルメチルホスフィネート、ジフェニルエチルホスフィネート、*o,o*-ジメチルメチルホスホノチオレート、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、ヘキサメチルホスホリクトリアミド等の有機ホスフィン以外の含硫化合物が挙げられる。

本発明の方法は、特に溶媒を使用せず、原料物質自体を溶媒として実施することができるが、原料物質以外に他の溶媒を使用することもできる。

このような溶媒としては、例えばジエチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサン等のエー

テル類；アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類；メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール類；フェノール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、トルイル酸等のカルボン酸類；酢酸メチル、酢酸*n*-ブチル、安息香酸ベンジル等のエステル類；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素；*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ジクロロメタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ化炭化水素；*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等のカルボン酸アミド；ヘキサメチルリン酸トリアミド、*N,N,N',N'*-テトラエチルスルファミド等のその他のアミド類；*N,N'*-ジメチルイミダゾリドン、*N,N,N,N*-テトラメチル尿素等の尿素類；ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；ジメチルスルホキシド、ジフェ

- 1 1 -

ニルスルホキシド等のスルホキシド類； γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン類；トリグリム(トリエチレングリコールジメチルエーテル)、テトラグリム(テトラエチレングリコールジメチルエーテル)、18-クラウン-6等のポリエーテル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート等の炭酸エステル類が挙げられる。

本発明の方法により、水素化反応を行うには、反応容器に、原料物質、前記の触媒成分及び所望により溶媒を導入し、これに水素を導入する。水素は、窒素あるいは二酸化炭素等の反応に不活性なガスで希釈されたものであってもよい。反応温度は通常50~250℃、好ましくは100~200℃である。反応系内の水素分圧は特に限られるものではないが、工業的实施上は通常0.1~100 kg/cm²、好ましくは1~50 kg/cm²である。反応は回分方式及び連続方式の何れでも実施することができる。回分方式の場合の所要反応時間は通常1~20時間

- 1 2 -

である。反応生成液から蒸留、抽出等の通常の分離精製手段により目的物であるラクトン類を採取することができる。また蒸留残渣は触媒成分として反応系に循環される。

(実施例)

以下本発明を実施例及び比較例について更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

触媒液の調製：

0.039重量%のルテニウムアセチルアセトナート、0.37重量%のトリオクチルホスフィン及び0.16重量%の*p*-トルエンスルホン酸をトリエチレングリコールジメチルエーテルに溶解し、200℃で2時間加熱処理して触媒液を調製した。

水素化反応：

第1図に示す流通型反応設備を使用して水素化反応を実施した。第1図において、1は反応器、2は触媒容器、3は圧縮機、4は原料容器、5は気液分離器、6は蒸留塔である。

- 1 3 -

- 1 4 -

触媒液を触媒容器 2 から 2500 g/hr の流量で反応器 1 に供給し、水素ガスを圧縮機 3 より 8 Nm³/hr の流量で反応器 1 に供給し、反応器 1 の圧力を 40 kg/cm² G、温度を 205℃ に加熱保持した。一方、無水コハク酸 80 重量% 及び γ-ブチロラクトン 20 重量% からなる原料液を、原料容器 4 から 200 g/hr の流量で連続的に反応器 1 に供給して水素化反応を行った。

反応混合物は気液分離器 5 に導入して気液分離し、ガスは圧縮機 3 に循環し一部をバージした。ガス分離後の反応生成液は蒸留塔 6 に送給して、塔頂から生成 γ-ブチロラクトン及び水を蒸留分離し、触媒液は塔底から抜出して触媒容器 2 に循環した。

このような方法により 15 日間反応を継続し、生成物をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、後半(反応開始後 10~15 日)における γ-ブチロラクトンの収率は 98.8% であった。また、反応期間中における反応器 1 中の無水コハク酸濃度は 1.1 重量% であった。更に、無水コハク酸の反

応速度定数は 1.9 hr⁻¹ であった。

実施例 2 ~ 3 及び比較例 1 ~ 2

実施例 1 において使用した原料液の供給量(200 g/hr)を、表 1 に示す種々の量に変えた以外は、実施例 1 と全く同様に反応を行った。その結果を表 1 に示す。

表 1

	原料液供給量 (g/hr)	反応器中の CSC 濃度 (重量%)	GBL の収率 (%)	反応速度 定数(hr ⁻¹)
実施例 2	270	2.0	97.3	1.6
実施例 3	320	2.9	97.1	1.2
比較例 1	400	4.6	95.2	1.0
比較例 2	500	7.1	94.0	0.7

(注) CSC: 無水コハク酸、 GBL: γ-ブチロラクトン
実施例 4

実施例 1 において使用した触媒液の代わりに、0.12 重量% のルテニウムアセチルアセトナート 1.11 重量% のトリオクチルホスフィン及び 0.49 重

- 15 -

量% の p-トルエンスルホン酸をトリエチレングリコールジメチルエーテルに溶解し、200℃ で 2 時間加熱処理して調製した触媒液を使用し、かつ実施例 1 において使用した原料液の供給量を 400 g/hr とし、その他は実施例 1 と全く同様に反応を行った。その結果 γ-ブチロラクトンの収率は 98% であり、反応期間中における反応器 1 中の無水コハク酸濃度は 1.1 重量% であった。また無水コハク酸の反応速度定数は 5.2 hr⁻¹ であった。

比較例 3

実施例 1 において使用した触媒液の代わりに、0.019 重量% のルテニウムアセチルアセトナート、0.19 重量% のトリオクチルホスフィン及び 0.08 重量% の p-トルエンスルホン酸をトリエチレングリコールジメチルエーテルに溶解し、200℃ で 2 時間加熱処理して調製した触媒液を使用し、かつ実施例 1 において使用した原料液の供給量を 210 g/hr とし、その他は実施例 1 と全く同様に反応を行った。その結果 γ-ブチロラクトンの収率は 95.0% であり、反応期間中における反応器 1

- 16 -

中の無水コハク酸濃度は 4.3 重量% であった。また無水コハク酸の反応速度定数は 0.7 hr⁻¹ であった。

(発明の効果)

本発明方法によれば、ルテニウム触媒を使用し、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び/又はジカルボン酸エステルを液相で水素化することによりラクトン類を製造する場合に、水素化反応領域におけるジカルボン酸無水物の濃度を 3 重量% 以下に保持することにより、ラクトン類の収率が向上するばかりでなく、触媒の水素化活性も向上し、工業的に実施する場合の価値は大きい。

4 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の実施に使用される流通型反応設備の工程図を示し、1 は反応器、2 は触媒容器、3 は圧縮機、4 は原料容器、5 は気液分離器、6 は蒸留塔である。

出願人 三菱化成株式会社

代理人 弁理士 木 邑 林



第1図

